

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-09

N^2, N^6 -二甲基- $N^2, N^4, N^6, 3, 5$ -五硝基-2, 4, 6-三氨基吡啶的制备及性能

张荣政, 陆明, 许元刚

(南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以2,6-二氯-4-氨基吡啶为原料, 两步合成了一种高能吡啶类含能化合物 N^2, N^6 -二甲基- $N^2, N^4, N^6, 3, 5$ -五硝基-2, 4, 6-三氨基吡啶(NNDP)。采用X射线单晶体衍射仪确定了目标化合物的晶体结构, 通过核磁共振、傅里叶红外光谱、差示扫描量热仪对其进行了结构测试与性能表征。结果表明, 所得目标化合物的晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶胞参数为 $a=16.3215(17)$ Å, $b=7.9819(8)$ Å, $c=13.1954(13)$ Å, $V=1712.3(3)$ Å³, $\alpha=90(6)^\circ$, $\beta=95.093(3)^\circ$, $\gamma=90(7)^\circ$, $Z=4$ 。因为多个硝基和硝氨基的存在, 使得分子的整体空间比较拥挤, 硝基之间的斥力相对较大, 从而使其分解温度较低。然后, 通过EXPLO5软件预测了其爆轰性能并采用BAM标准方法进行了感度测定。发现其(NNDP: $D=8762$ m·s⁻¹, $p=34.5$ GPa, $IS=7.7$ J)有着与RDX相当的爆轰性能和撞击感度。

关键词: 含能材料; 性能计算; 有机合成; 吡啶衍生物; 晶体结构

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024211

0 引言

含能材料是一种瞬时释放大量热和气体的特殊能源材料, 在航天航空、军事科学和民用爆破等领域有着广泛的应用^[1-5]。为了提高含能材料的能量水平我们通常会在骨架分子中引入C—NO₂、N—NO₂、—N₂、—N₃等含能基团^[6]。研究表明^[7], 由于氮杂环中通常存在N—N键、C—N键、N=N键和C=N键等高能键, 有利于提高含能材料的爆轰性能。此外, 与传统的苯环类含能分子相比, 氮杂环硝基含能化合物具有高密度和高爆轰性能等特点^[8], 非常适合作为含能材料主体骨架来设计和合成新型含能材料。目前, 国内外已经制备出许多著名的氮杂环含能材料, 如2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(LLM-105)^[9]、黑索金(RDX)^[10]和环四亚甲基四硝胺(HMX)^[11]等。其中

RDX和HMX由于具有优异的综合性能, 目前已经实现了工业化生产, 并在混合炸药与推进剂领域得到了广泛的应用。

吡啶作为一种典型的芳香族氮杂六元环, 由于其具有较好的稳定性, 在含能材料领域受到广泛的关注^[12-16]。如2,6-二苦胺基-3,5-二硝基吡啶(ANPy)^[17]、2,6-二苦胺基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)^[18-19]和2,6-双(苦氨基)-3,5-二硝基吡啶(PYX)^[20]等吡啶类炸药, 也因此被作为耐热含能材料而受到广泛的关注。为了提高吡啶化合物的整体性能, 一种行之有效的方法是在吡啶环上引入一些含能基团, 如硝基、硝胺基等。硝基基团中的氧在释放能量的过程中将骨架中的C和H氧化成CO、CO₂和H₂O, 同时释放大量的能量。其中氧元素还可以改善氧平衡, 提高化合物的密度, 使其具有优异的爆轰性能。吡啶环上5个碳原子若连接4个及以上的硝基或硝胺基时, 则会很大程度地提高吡啶化合物的能量密度。但吡啶中的碳含量偏高, 吡啶类含能材料的爆轰性能因此普遍低于RDX。

为深入研究具有高爆轰性能的吡啶类含能材料, 我们自主设计、合成了多个N—NO₂和C—NO₂协同调控的吡啶含能分子。以2,5-二氯-4-氨基吡啶为原料, 依次通过硝磺混酸硝化、甲胺溶液取代和三氟乙

收稿日期: 2024-08-14; 修回日期: 2024-09-25

网络出版日期: 2024-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(22105102, 22135003)

作者简介: 张荣政(1994-), 男, 博士生, 主要从事含能材料的合成研究。e-mail: 2992934975@qq.com

通信联系人: 陆明(1963-), 男, 教授, 主要从事含能材料的设计与合成研究。e-mail: luming@njjust.edu.cn

引用本文: 张荣政, 陆明, 许元刚. N^2, N^6 -二甲基- $N^2, N^4, N^6, 3, 5$ -五硝基-2, 4, 6-三氨基吡啶的制备及性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024211.

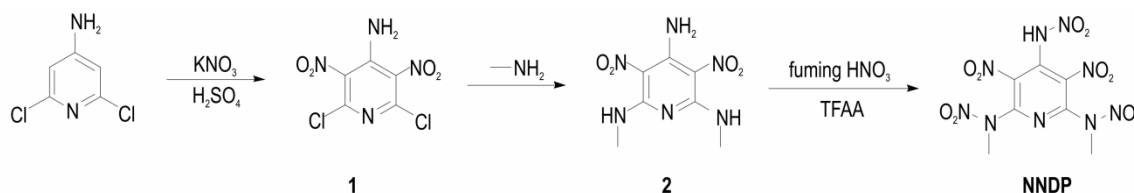
ZHANG Rong-zheng, LU Ming, XU Yuan-gang. Synthesis and Properties of N^2, N^6 -Dimethyl- $N^2, N^4, N^6, 3, 5$ -Pentanitro-2, 4, 6-Pyridinetriamine[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024211.

酸/发烟硝酸体系硝化得到了多硝基吡啶类含能材料 N^2, N^6 -二甲基- $N^2, N^4, N^6, 3, 5$ -五硝基-2, 4, 6-三氨基吡啶(NNDP)。采用核磁共振、傅里叶红外光谱、差示扫描量热和X射线单晶体衍射等对化合物NNDP进行了结构表征和理化性能测试,并用EXPLO5^[21]对化合物NNDP的爆轰性能进行预测,为含多硝基吡啶类含能材料的制备与应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 2, 5-二氯-4-氨基吡啶, 乙腈(ACN), 发烟硝酸, 浓硫酸, 甲胺溶液(40%), 甲醇, 三氟乙酸酐(TFAA), 除了发烟硝酸和浓硫酸外其余试剂均采购自国药集团化学试剂有限公司, 分析纯。浓硫酸、发烟硝



Scheme 1 Synthetic route of compound NNDP

1.3 实验过程

1.3.1 2, 6-二氯-4-氨基-3, 5-二硝基吡啶(1)^[22]

将2, 6-二氯-4-氨基吡啶(1.63 g, 10.00 mmol)在室温下溶于20 mL浓硫酸中,接着在0 °C搅拌下分批加入硝酸钾(3.04 g, 30.0 mmol)。待溶液澄清后,将反应物加热至50 °C,在此温度下反应4 h。反应结束后倒入冰水中,接着将固体过滤,用水洗涤,然后室温干燥,得到2, 6-二氯-4-氨基-3, 5-二硝基吡啶(中间体1),为黄色固体(产量:1.91 g,产率:76.2%),最后,通过液相色谱对其纯度进行了检测,其纯度为96%。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz)δ: 8.50(s, H, —NH); ¹³C NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz)δ: 142.4, 141.0, 132.0; IR(ATR, ν /cm⁻¹): 3441, 3401, 3341, 3295, 1621, 1608, 1525, 1465, 1355, 1254, 1211, 1131, 969, 891, 832 cm⁻¹。Elemental analysis: anal. calcd for C₅H₂Cl₂N₄O₄: C 23.74, H 0.80, N 22.14; found C 22.71, H 0.86, N 22.09。

1.3.2 2, 6-二甲胺-4-氨基-3, 5-二硝基吡啶(2)

将中间体1(0.18 g, 0.7 mmol)溶于20 mL甲醇中,接着在室温下滴入0.18 mL 25%甲胺溶液。接着,在室温搅拌30 min后,将反应混合物过滤,分别用水和甲醇洗涤,然后干燥得到2, 6-二甲胺-4-氨基-3,

酸采购于南京化学试剂股份有限公司,工业品,纯度大于98%。

仪器: Avance III 500MH核磁共振仪,德国Bruker公司; Nicolet IS-10型傅里叶变换红外光谱仪,德国Thermo Scientific公司; VarioEL III元素分析仪,德国Elementar公司; DSC 823e差示扫描量热仪; Micromeritics AccuPyc II 1345真空密度仪。

1.2 合成路线

N^2, N^6 -二甲基- $N^2, N^4, N^6, 3, 5$ -五硝基-2, 4, 6-三氨基吡啶(NNDP)的设计合成路线如Scheme 1所示。以2, 6-二氯-4-氨基吡啶为原料,在KNO₃/H₂SO₄的硝化体系中硝化得到中间体1,再与甲胺溶液进行取代反应制备得到中间体2,最后将中间体2在TFAA/发烟HNO₃的硝化体系中进行硝化得到目标化合物NNDP。

5-二硝基吡啶(中间体2),为淡黄色固体(产量:0.16 g,产率:95.3%),最后,通过液相色谱对其纯度进行了检测,其纯度为92%。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz)δ: 9.78(d, 2H, 2—NH), 9.60(s, 1H, —NH₂), 9.36(s, 1H, —NH₂), 3.10(d, 6H, 2—CH₃); ¹³C NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz)δ: 162.2, 160.1, 151.3, 28.81; IR(ATR, ν /cm⁻¹): 3407, 3331, 3292, 2952, 1606, 1584, 1541, 1503, 1411, 1306, 1248, 1213, 1103, 852, 783 cm⁻¹。Elemental analysis: anal. calcd for C₇H₁₀N₆O₄: C 34.71, H 4.16, N 34.70; found C 34.68, H 4.21, N 34.61。

1.3.3 N^2, N^6 -二甲基- $N^2, N^4, N^6, 3, 5$ -五硝基-2, 4, 6-三氨基吡啶(NNDP)

在冰盐浴搅拌下,向7 mL的TFAA中滴加3 mL的发烟硝酸。然后将中间体2(0.51 g, 2.11 mmol)缓慢添加到混酸中,加料完毕后将反应温度缓慢升至室温。在室温反应0.5 h后,将反应液倒入冰水中,接着过滤洗涤,最后通过柱层析分离(石油醚:乙酸乙酯=20:1)进行纯化,得到白色固体 N^2, N^6 -二甲基- $N^2, N^4, N^6, 3, 5$ -五硝基-2, 4, 6-三氨基吡啶(NNDP)(产量:0.38 g,产率:49.0%),最后,通过液相色谱对其纯度进行了检测,其纯度为98%。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz)

δ : 6.89 (s, 2H, —NH₂), 3.55 (s, 6H, 2—CH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 148.3, 136.3, 120.0, 30.9; IR (ATR, ν /cm⁻¹): 3586, 3436, 2957, 1606, 1565, 1545, 1531, 1471, 1447, 1351, 1306, 1282, 1248, 1190, 1153, 1031, 992, 942, 897, 830, 791 cm⁻¹. Elemental analysis: anal. calcd for C₇H₇N₉O₁₀: C 22.29, H 1.87, N 33.42; found C 22.23, H 1.95, N 33.49.

1.4 结构与性能测试

单晶结构测试:将化合物 NNNDP 溶于乙腈 (ACN) 中, 过滤后取大约 2 mL 溶液置于干净的小玻璃瓶中, 于室温下缓慢挥发溶剂, 3 d 后得到淡黄色透明晶体 NNNDP·ACN。用单晶衍射仪对 0.22 mm×0.20 mm×0.12 mm 的晶体进行结构分析。

热性能测试:利用差示扫描量热仪 (DSC) 测定化合物 NNNDP 的热分解行为, 氮气气氛 (流速 30 mL·min⁻¹), 加热速率为 10 °C·min⁻¹, 温度范围为 30~400 °C。

性能计算:运用密度泛函理论中的 B3LYP 基组^[21]对化合物 NNNDP 的生成焓进行理论计算; 运用 EXPLO5 (V6.05.04) 软件对化合物 NNNDP 的爆速和爆压进行理论计算。

感度测试:按照 BAM 测试标准^[23], 在相应测试条件: 药量 (30±1) mg, 落锤质量 2 kg, 环境温度 10~35 °C, 相对湿度不大于 80% 下, 测试化合物 NNNDP 的撞击感度和摩擦感度。

2 结果与讨论

2.1 合成条件分析

化合物 1 的初始产率只有 32.2%, 为进一步提高该化合物的产率, 对其反应条件 (反应温度、反应时间、硫酸体积和硝酸钾用量) 进行探究, 不同反应条件下化

合物 1 的产率结果如表 1~4 所示。此外, 还对制备化合物 NNNDP 的硝化条件进行了筛选。

首先对反应时间进行选择, 在反应温度 (25 °C)、硫酸体积 (10 mL) 和硝酸钾用量 (30.0 mmol, 3.04 g) 保持不变时, 探究了不同反应时间 (2, 4, 6, 8 和 10 h) 下化合物 1 的产率变化, 结果如表 1 所示, 可以发现随着反应时间的延长, 产率先是提高再趋于平缓, 最佳反应时间为 6 h。

随后, 在选取反应时间 6 h、10 mL 硫酸和 30.0 mmol, 3.04 g 硝酸钾的条件下, 研究反应温度 (25, 40, 50, 60 °C 和 70 °C) 对产率的影响。由表 2 可以看出, 60 °C 之前产率随着温度的升高而增加, 当温度升至 60 °C 时产率最高, 为 47.7%, 但温度进一步升高到 70 °C, 其产率略有下降。

然后, 在反应时间 (6 h)、反应温度 (60 °C) 和硝酸钾用量 (30.0 mmol, 3.04 g) 不变的情况下, 探究不同硫酸体积 (5, 10, 15, 20, 25 和 30 mL) 对化合物 1 的收率影响, 结果如表 3 所示, 当硫酸体积从 5 mL 提升至 20 mL 时, 产率由 47% 明显提升至 70.1%, 将硫酸体积

表 1 反应时间对产物收率影响

Table 1 The impact of reaction time on product yield

m(KNO ₃) / g	reaction temperature / °C	V(H ₂ SO ₄) / mL	yield with different reaction time/%				
			2	4	6	8	10
3.04	25	10	26.5	32.2	38.6	37.9	38.5

表 2 反应温度对产物收率影响

Table 2 The impact of reaction temperature on product yield

m(KNO ₃) / g	reaction time / h	V(H ₂ SO ₄) / mL	yield with different reaction temperature/%				
			25	40	50	60	70
3.04	6	10	38.8	41.6	45.7	47.7	43.2

表 3 浓硫酸体积对产物收率影响

Table 3 The effect of concentrated sulfuric acid volume on product yield

m(KNO ₃) / g	reaction time / h	reaction temperature / °C	yield with different volume of H ₂ SO ₄ / %					
			5	10	15	20	25	30
3.04	6	60	23.8	47.7	59.1	70.1	70.8	70.3

表 4 硝酸钾用量对产物收率影响

Table 4 The effect of potassium nitrate amount on product yield

V(H ₂ SO ₄) / mL	reaction time / h	reaction temperature / °C	Yield with different amount of KNO ₃ / %					
			2.02	2.53	3.04	3.55	4.05	5.07
20	6	60	31.2	57.4	71.1	76.2	76.8	76.4

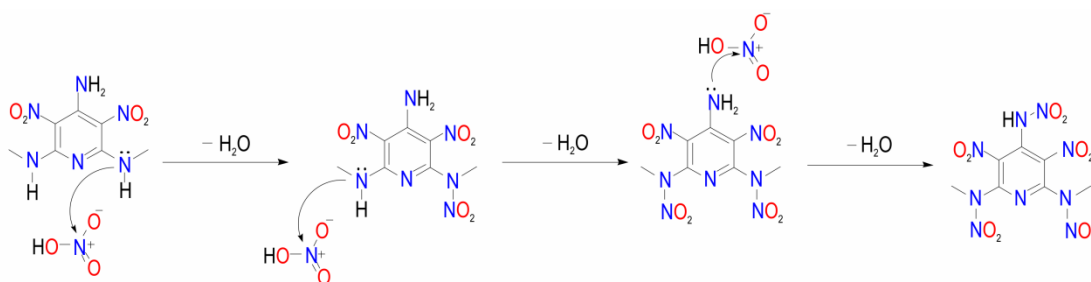
继续提升至 30 mL, 化合物 1 的产率趋于平衡, 因此, 浓硫酸的最佳用量为 20 mL。

最后, 在反应时间(6 h)、反应温度(60 °C)和硫酸体积(20 mL)不变的情况下, 探究不同 KNO₃ 用量(2.02(20.0 mmol), 2.53(25.0 mmol), 3.04(30.0 mmol), 3.55(35.0 mmol), 4.05(40.0 mmol)和 5.07(50.0 mmol)g)对化合物 1 的收率影响, 结果如表 4 所示。当 KNO₃ 的用量从 2.02 g 提升至 3.55 g 时, 产率由 31.2% 提升至 76.2%, 当 KNO₃ 用量提升至 4.05 g 时, 化合物 1 的收率趋于平缓, 所以 KNO₃ 的最佳用量为 3.55 g。

综上, 中间体 1 的最优反应条件为反应温度

60 °C、反应时间 6 h、硫酸体积 20 mL 和 KNO₃ 用量 3.55 g, 此时产率最高, 为 76.2%。

苯环的甲氨基化合物很容易通过硝化反应转化为硝胺基衍生物, 而吡啶环由于具有很强的吸电子作用, 很难转化为硝胺基衍生物。采用 HNO₃/Ac₂O、发烟 HNO₃/98% H₂SO₄、H₂SO₄/KNO₃ 等几种硝化体系对化合物 2 进行硝化都无法得到目标产物。随后使用更强的硝化体系三氟乙酸酐(TFAA)/发烟 HNO₃ 对化合物 2 的甲胺基进行硝化, 得到了目标产物 NNDP, 收率为 54.9%。此外, 该硝化体系还将 4 号位的氨基硝化为硝氨基(Scheme 2)。



Scheme 2 The reaction mechanism of compound NNDP

2.2 晶体结构及分析

化合物 NNDP·ACN 的晶体结构、非共价相互作用图、Hirshfeld 表面和 2D 指纹图以及原子间相互作用比例图如图 1 所示, 晶体 NNDP·ACN 的氢键键长和键角见表 5, 晶体 NNDP·ACN 的部分键长键角见表 6。

化合物 NNDP·ACN 的晶胞中存在 3 种氢键(图 1、表 5): 一是一 NH 上的 H(7) 与乙腈中的 N(10) 形成的 N(7)—H(7)⋯N(10), 其键长为 2.824(7) Å, 键角为 141°; 另外两种分别为甲基中的 H(6B、7C) 与硝基上的 O(4)、O(1) 形成的 C(6)—H(6B)⋯O(4)、C(7)—H(7C)⋯O(1), 键长键角分别为 3.217(5) Å、3.236(5) Å 和 160°、124°。从图 1e 和图 1f 的原子间相互作用比例可以发现, H—O 键对弱相互作用的贡献最大, 为 51.9%。由于这些多种氢键的存在使得 NNDP·ACN 分子电荷分布更为均匀, 可以降低其感度, 使得它的撞击感度和摩擦感度略低于 RDX 和 HMX。

由表 6 化合物 NNDP·ACN 的部分化学键长和键角所知, 吡啶环上的碳碳的键长为 1.383~1.396 Å, 介于 C—C 单键(1.540 Å)和 C=C 双键(1.340 Å)之间; C—N 为 1.319 Å 和 1.326 Å, 介于 C—N 单键(1.47 Å)和 C=N 双键(1.28 Å)之间。表明吡啶环上

原子电子云重叠程度较深, 有利于结构的稳定性。此外, 硝基中的 N—O 键键长也存在较大差异。电子云环境对硝基中 N—O 键的键长也有一定的影响, 例如 N(6)—O(3)、N(8)—O(5) 和 N(9)—O(8) 的键长为 1.206 Å、1.206 Å 和 1.201 Å, N(6)—O(4)、N(8)—O(6) 和 N(9)—O(7) 的键长为 1.213 Å、1.27 Å 和 1.219 Å。这主要是因为该化合物是一个多硝基化合物, 受到邻位硝基或硝胺基的影响, 使得硝基附近的电子云分部更为紧密, 从而使同一硝基中 N—O 键的键长区别较大。此外, 由于 N—O 键方向的不同, 也使得同一硝基上的两个 N—O 键键长存在差异。

2.3 热稳定性能

采用 DSC 和 TG 对化合物 NNDP 的热分解性能进行了测试, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, NNDP 存在一个尖锐的放热峰, 表现出一个快速的分解放热过程, 其热分解起始温度为 124.6 °C, 峰值温度为 124.9 °C, 通过曲线积分计算得到化合物 NNDP 的放热量为 1041 J·g⁻¹; 由 TG 曲线可知, NNDP 在 126.1 °C 因分解而发生失重, 并且发生失重的温度与 DSC 曲线中的初始分解温度相一致。

2.4 爆轰性能与感度分析

为进一步分析化合物 NNDP 的爆轰性能, 采用 EXPLO5 软件^[18]计算得到了 NNDP 的理论爆轰性能,

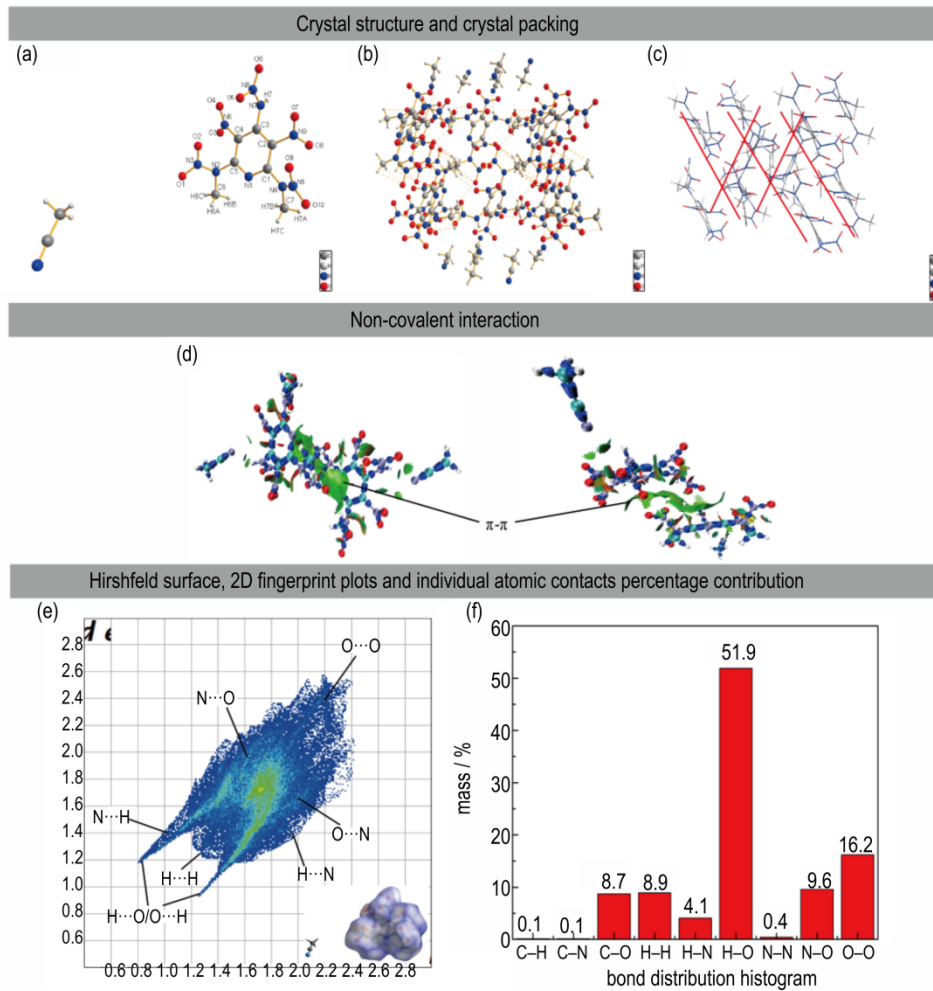


图1 化合物NNDP·ACN的晶体结构图(a)、晶体堆积方式(b,c)、非共价相互作用分析(d)、(e)NNDP·ACN的Hirshfeld表面和2D指纹图和(f)原子间相互作用比例

Fig.1 Crystal structure (a), crystal packing (b,c), non-covalent interaction analysis (d), (e) Hirshfeld surface and 2D fingerprint plots of NNDP·ACN and (f) individual atomic contacts percentage contribution of NNDP·ACN

表5 化合物NNDP·ACN氢键的键长和键角

Table 5 Hydrogen bonds lengths and angles of compound 2·DMF

D—H...A	$d(D-H)$ / Å	$d(H...A)$ / Å	$d(D-A)$ / Å	$\angle(DHA)$ / (°)
N(7)—H(7)...N(10)	0.8600	2.1000	2.824(7)	141.00
C(6)—H(6B)...O(4)	0.9600	2.3000	3.217(5)	160.00
C(7)—H(7C)...O(1)	0.9600	2.6000	3.236(5)	124.00

所得结果列于表7。

由表7可知,化合物NNDP的密度为 $1.88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,由于多硝基的存在,化合物NNDP展现出较高的氮氧含量(75.84%),拥有与RDX相当的爆轰性能。由于两个N—硝基甲氨官能团中甲基的存在,使得NNDP的碳含量偏高并密度偏低,从而影响其爆速。为了追求具有高爆轰性能的高能化合物,可尝试在取代反应

表6 化合物NNDP·ACN的部分化学键长和键角

Table 6 Selected bond lengths and bond angles of compound NNDP·ACN

bond	bond lengths / Å	bond	bond angle / (°)
C(1)—C(2)	1.396(5)	C1—N1—C5	119.9(3)
C(2)—C(3)	1.390(5)	N3—N2—C5	116.3(2)
C(3)—C(4)	1.383(4)	N3—N2—C6	115.4(3)
C(4)—C(5)	1.391(4)	C5—N2—C6	121.2(3)
C(1)—N(1)	1.319(4)	O1—N3—O2	125.7(3)
C(5)—N(1)	1.326(4)	O1—N3—N2	117.0(3)
N(6)—O(3)	1.205(4)	O2—N3—N2	117.4(3)
N(6)—O(4)	1.213(4)	N5—N4—C1	118.2(3)
N(8)—O(5)	1.204(4)	N5—N4—C7	117.9(3)
N(8)—O(6)	1.218(4)	C1—N4—C7	122.1(3)
N(9)—O(8)	1.201(4)	O9—N5—O10	125.7(4)
N(9)—O(7)	1.219(4)	C1—C2—C3	119.2(3)

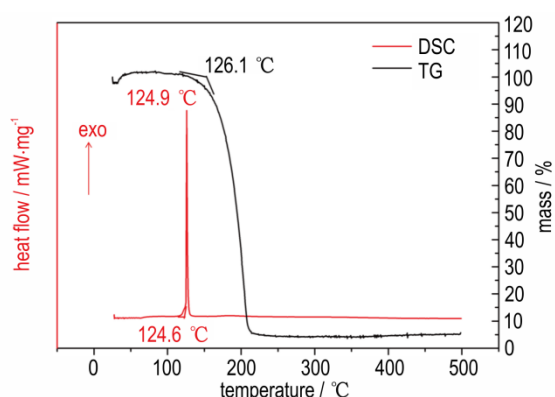


图2 化合物NNDP的DSC和TG曲线

Fig.2 DSC and TG curves of compound NNDP

表7 化合物NNDP与其他含能材料的理化性能对比

Table 7 Comparison of physiochemical properties between compound NNDP and other energetic materials

compound	ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	ΔH_f / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	T_p / $^{\circ}\text{C}$	D / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	IS / J	FS / N
NNDP	1.88	286.99	124.6	8762	34.5	7.7	180
RDX ^[24]	1.82	70.30	204.0	8795	32.6	7.5	120
HMX ^[24]	1.91	74.00	287.0	9144	39.0	7.4	120

Note: ρ is density measured using a gas pycnometer at 25 °C. ΔH_f is calculated heat of formation. T_p is thermal decomposition temperature determined by DSC exothermal peak at 10 °C·min⁻¹. D is calculated detonation velocity. p is calculated detonation pressure. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity.

中用氨水取代甲胺溶液,从而降低目标化合物的碳含量来提高爆轰性能。

此外,通过BAM跌落锤试验和BAM摩擦试验,分别对化合物NNDP的撞击感度(IS)和摩擦感度(FS)进行分析,结果表明,化合物NNDP表现出较高的机械感度($IS=7.7\text{ J}$, $FS=180\text{ N}$),这是因为多硝基的存在,使得官能团之间的斥力增加,从而降低了NNDP的稳定性。此外,晶格中分子以交叉堆积的方式排列(图1),当受到外力撞击时,可以通过层间滑动来卸掉一部分冲击力,因此有着略低于RDX和HMX的感度。

3 结论

(1)以2,6-二氯-4-氨基吡啶为原料,依次经过硝化、取代和硝化等反应制备了多硝基和硝胺基团协同调控的吡啶类高能化合物NNDP。在尝试了多种硝化体系后,发现TFAA/发烟硝酸硝化体系可以成功将甲氨转化为N-硝基甲氨衍生物,同时也将4号位的氨基硝化成硝胺基团。

(2)所得化合物NNDP·ACN属于单斜晶系, $P2_1/c$

空间群,在晶胞中有4个分子, $a=16.3215(17)\text{ \AA}$, $b=7.9819(8)\text{ \AA}$, $c=13.1954(13)\text{ \AA}$, $V=1712.3(3)\text{ \AA}^3$, $\alpha=90(6)^{\circ}$, $\beta=95.093(3)^{\circ}$, $\gamma=90(7)^{\circ}$;在296 K时具有 $1.623\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的晶体密度。从结构中可以发现,由于吡啶环中存在多个硝基,使得硝基之间的斥力较大,从而降低了NNDP的热稳定性,同时使其感度与RDX相当。

(3)较高的氮氧含量(75.84%)和较多的C—NO₂/N—NO₂使得化合物NNDP具有与RDX相当的爆轰性能,其理论爆速爆压分别为 $8762\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 34.5 GPa 。此外,通过标准BAM法测得其的撞击感度为 7.7 J 。

参考文献:

- [1] 蒋帅杰,秦雅琪,许元刚,等. 3,5,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[4,3-a][1,3,5]三嗪五唑盐的合成与性能[J]. 含能材料, 2024, 32(6): 601-607.
JIANG Shuai-jie, QING Ya-qi, XU Yuan-gang, et al. Synthesis and characterization of 3,5,7-triamino[1,2,4]triazolo[4,3-a][1,3,5]triazine pentazole salt[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(6): 601-607.
- [2] 张荣政,陆明,许元刚. 3-(1H-四唑)-7-(三氟甲基)-1,2,4-三唑[5,1-c]-1,2,4-三嗪-4-氨基的制备及性能[J]. 含能材料, 2024, 32(6): 584-590.
ZHANG Rong-zheng, LU Ming, XU Yuan-gang. Synthesis and properties of 3-(1H-tetrazol-5-yl)-7-(trifluoromethyl)-1,2,4-triazolo[5,1-c]-1,2,4-triazin-4-amine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(6): 584-590.
- [3] 李涛,易文斌,于琼. 两种富氮稠环型1,2,5-恶二唑类含能盐的合成及性能[J]. 含能材料, 2024, 32(6): 615-622.
LI Tao, YI Wen-bin, YU Qiong. Synthesis and properties of Two 1,2,5-oxadiazole based energetic salts with nitrogen-rich fused ring skeleton[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(6): 615-622.
- [4] 袁万里,江毕涛,章冲,等. 3-五唑基吡啶及其衍生物作为N₅⁻离子前体的理论研究[J]. 含能材料, 2022, 30(12): 1237-1244.
YUAN Wan-li, JIANG Bi-tao, ZHANG Chong, et al. A theoretical study on 3-pentazolylypyridine and its derivatives as the precursors of N₅⁻ ion[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(12): 1237-1244.
- [5] 杨雅麟,秦逸枫,夏江璐,等. 含四唑多环自组装含能化合物的合成、晶体结构及性能[J]. 含能材料, 2024, 32(6): 591-600
YANG Ya-lin, QING Yi-feng, XIA Jiang-lu, et al. Synthesis, crystal structures and properties of tetrazole based polycyclic self-assembled energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(6): 591-600.
- [6] KUMAR P, KUMAR N, GHULE V D, et al. Zwitterionic fused pyrazolo-triazole based high performing energetic materials[J]. *Chem. Commun.*, 2024, 60: 1646.
- [7] BIAN C M, LEI Q Y, ZHANG J, et al. Insight into the thermostability and low sensitivity of energetic salts based on planar fused-triazole cation[J]. *Polyhedron*, 2021, 201: 115158.
- [8] GAO H X, SHREEVE J M, Azole-based energetic salts[J]. *Chem. Rev.*, 2011, 111: 7377-7436.
- [9] 邓明哲,周杰文,王伯周,等. LLM-105炸药制备工艺改进[J]. 含

- 能材料, 2013, 21(3): 294-296.
- DENG Ming-zhe, ZHOU Wen-jie, WANG Bo-zhou, et al. Preparation improvement of LLM-105 explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 294-296.
- [10] TANG J, XIONG H, ZHANG Get al., An advanced primary explosive and secondary explosive based on a zwitterionic pyrazole-triazole derivative [J]. *Chem. Commun.*, 2022, 58: 11847-11850.
- [11] WANG Y, LIU Y, SONG S, et al. Accelerating the discovery of insensitive high-energy-density materials by a materials genome approach[J]. *Nat Commun*, 2018, 9: 1-11.
- [12] 何志伟, 颜事龙, 刘祖亮. 加速量热仪研究 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡啶-1-氧化物的绝热分解 [J]. 含能材料, 2014, 22(1): 31-35.
- HE Zhi-wei, YAN Shi-long, LIU Zu-liang. Adiabatic decomposition study on 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyridine-1-oxide by accelerating rate calorimeter[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 31-35.
- [13] 赵凤起, 高红旭, 胡荣祖, 等. 4-羟基-3, 5-二硝基吡啶铅盐在固体推进剂燃烧中的催化作用 [J]. 含能材料, 2006, 14(2): 86-88.
- ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, HU Rong-zu, et al. Combustion energy determination of lead salt of 4-hydroxy-3, 5-dinitropyridine and its catalysis for RDX-CMDB propellant combustion [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 86-88.
- [14] 周心龙, 刘祖亮, 成健, 等. 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡啶-1-氧化物的精制 [J]. 含能材料, 2013, 21(4): 423-428.
- ZHOU Xin-long, LIU Zu-liang, CHENG Jian, et al. A refining method of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyridine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 423-428.
- [15] 陆明, 聂福德. 含吡啶环硝胺炸药设计与合成途径探索 [J]. 含能材料, 2010, 18: 618-622.
- LU Ming, NIE Fu-de. Designs and synthetic routes of nitramine explosives containing pyridine ring [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18: 618-622.
- [16] 周九九, 马丛明, 刘祖亮. 4-氨基-2, 6-双(5-氨基-1H-四唑基)-3, 5-二硝基吡啶的合成与性能 [J]. 含能材料, 2017, 25(12): 1042-1045.
- ZHOU Jiu-jiu, MA Cong-ming, LIU Zu-liang. Synthesis and properties of 4-amino-2, 6-bis(5-amino-1H-tetrazol)-3, 5-dinitropyridine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(12): 1042-1045.
- [17] 成健, 周新利, 乔珍, 等. 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡啶及其氮氧化物的氧化胺化反应 [J]. 含能材料, 2009, 17(3): 296-298.
- CHENG Jian, ZHOU Xin-li, QIAO Zhen, et al. Oxidative amination reaction of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyridine and its N-oxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 296-298.
- [18] 成健, 姚其正, 刘祖亮. 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成新方法 [J]. 含能材料, 2009, 17: 166-168.
- CHENG Jian, YAO Qi-zheng, LIU Zu-liang. Synthesis of 2, 6-Diamino-3, 5-dinitropyridine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17: 166-168.
- [19] 何志伟, 成健, 刘祖亮. 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡啶-1-氧化物的精制及其性能研究 [J]. 含能材料, 2009, 17(4): 392-395.
- HE Zhi-wei, CHENG Jian, LIU Zu-liang. Refining and properties of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyridine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(4): 392-395.
- [20] THOMAS M K, STIERSTORFER J, WEYRAUTHER M, et al., Synthesis and investigation of 2, 6-bis(picrylamino)-3, 5-dinitropyridine (PYX) and its salts [J]. *Chem. Eur. J.*, 2016, 22: 8619-8626.
- [21] SINGH J, STAPLES R J, SHREEVE J M. Engineering bistetra-zoles: (E)-5, 5'-(ethene-1, 2-diyl) bis(1H-tetrazol-1-ol) as a new planar high-energy-density material [J]. *tetrazolMaterials Advances*, 2022, 3: 6062-6068.
- [22] LEE chengteh, YANG Wei-tao, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B*, 1988, 37: 785-789.
- [23] UNIES N. Recommendations on the transport of dangerous goods [M]. Manual of tests and criteria, 6th, United Nations Publication, New York, 2015: 79-127.
- [24] TAND J, XIONG H L, TANG Y X, et al. The design and synthesis of new advanced energetic materials based on pyrazole-triazole backbones [J]. *Dalton Trans.*, 2023, 52: 3169-3175.

Synthesis and Properties of N^2, N^6 -Dimethyl- $N^2, N^4, N^6, 3, 5$ -Pentanitro-2, 4, 6-Pyridinetriamine

ZHANG Rong-zheng, LU Ming, XU Yuan-gang

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: A pyridine energetic molecule, N^2, N^6 -dimethyl- $N^2, N^4, N^6, 3, 5$ -pentanitro-2, 4, 6-pyridinetriamine (NNDP), has been synthesized in two steps from 4-amino-2, 6-dichloropyridine. The process was found to be effective and simple. The structure of this compound is characterized by ^1H and ^{13}C NMR, FT-IR and DSC. The crystal structure of this compound is characterized by X-ray single crystal diffraction. Results shows that compound NNDP belongs to the monoclinic space group $P 2_1/c$, $a=16.3215(17)$ Å, $b=7.9819(8)$ Å, $c=13.1954(13)$ Å, $V=1712.3(3)$ Å³, $\alpha=90(6)^\circ$, $\beta=95.093(3)^\circ$, $\gamma=90(7)^\circ$, $Z=4$. The presence of multiple nitro and nitramine groups contributes to a low decomposition temperature. Its detonation performance was predicted using EXPLO5, and sensitivity testing was conducted using the BAM standard method. It was found that the detonation performance and impact sensitivity of NNDP ($D=8762$ m·s⁻¹, $p=34.5$ GPa, $IS=7.7$ J) are comparable to those of RDX.

Key words: energetic material; property computation; organic synthesis; pyridine; crystal structure

CLC number: TJ55; O62

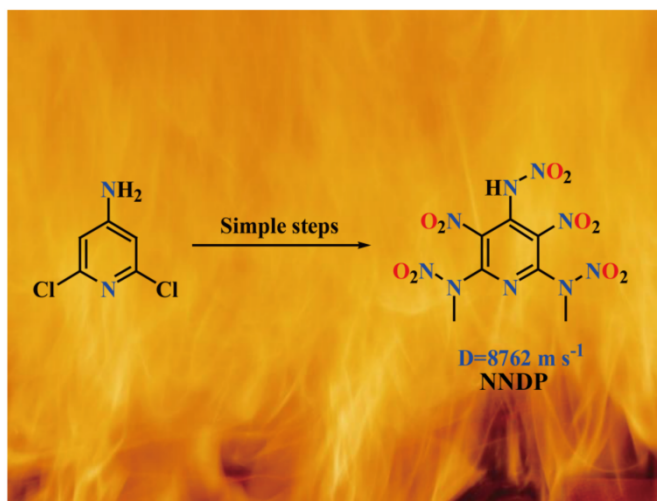
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024211

Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos. 22105102; 22135003)

(责编: 姜梅)

图文摘要:



A novel high-explosive material NNDP, which incorporates multiple nitro groups into a pyridine molecule, was synthesized.